

University of Groningen

Investigations on chromium sulfides

van Bruggen, Christiaan Frans

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

van Bruggen, C. F. (1969). *Investigations on chromium sulfides*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SUMMARY

This thesis describes an investigation of the properties of a series of chromium sulfides in the composition range Cr_{1-x}S with $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$. The investigation started from an extensive X-ray diffraction study of the system Cr-S at room temperature by Jellinek¹⁾.

Chapter 1 (Introduction) begins with a short survey of previous work on this system, emphasizing the structure-chemical results obtained by Jellinek. The crystal structures of Cr_7S_8 , Cr_5S_6 , Cr_3S_4 , trigonal and rhombohedral Cr_2S_3 may be derived from the NiAs type by having part of the metal sites in every second metal layer unoccupied in an ordered fashion. Based on these data, a prognosis is given concerning the types of structural and magnetic phase transitions which are imaginable, if the temperature of the system is changed. This introduction ends with a discussion about the possible influence of the various types of order, and the transitions between them, on the physical properties to be investigated.

Chapter 2 (Phase diagram) deals with an investigation of the phase diagram of the system Cr-S; the vacancy ordering in the various phases is studied as a function of temperature by means of low- and high-temperature X-ray powder diffraction and differential thermal analysis (DTA). The experimental results have been included in a tentative and schematic phase diagram.

The final section shows, from the heat effect observed at the order-partial disorder transition on Cr_5S_6 , the incompatibility of the thermal data with a simple ionic picture.

Chapter 3 (Magnetic measurements) gives a short explanation of the Faraday method used, and the basic equipment required, to measure static magnetic susceptibilities as a function of temperature between liquid-helium temperature and 1000 °K. Special attention is paid to the calibration of the magnetic field; both absolute and relative methods are used.

The magnetic results at high temperatures show, in addition to effects corresponding to the structural phase transitions, that the chromium sulfides obey more (trig. Cr_2S_3 , Cr_3S_4 , Cr_5S_6) or less (rhomboh. Cr_2S_3 , Cr_7S_8 , $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$ with $\delta \approx 0.03$) a Curie-Weiss law; deviations from the spin-only value for the magnetic moments can be caused by a temperature-dependent ex-

change and Pauli-paramagnetic contribution (Cr_7S_8 , $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$), or by atomic and electronic disorder (rhomboh. Cr_2S_3). Superexchange coupling of the magnetic moments leads to an essentially antiferromagnetic behaviour at low temperatures for all Cr-S phases, except Cr_5S_6 .

A separate section describes the thermodynamics of magnetic phase transitions. The data obtained on Cr_5S_6 are discussed in terms of Landau's theory of second-order phase transitions, which requires special modifications for the application to a ferrimagnetic compound such as Cr_5S_6 .

Chapter 4 (Electrical measurements) deals with measurements of the electrical properties (resistivity, thermoelectric power and, in the case of rhomboh. Cr_2S_3 , also magnetoresistance and Hall effect) on hot-pressed polycrystalline samples of the chromium-sulfur phases between liquid-nitrogen temperature and 1000 °K.

The electrical properties show a gradual change from semiconducting Cr_2S_3 via more or less (n-type) metallic Cr_3S_4 and (n-type) metallic Cr_5S_6 and Cr_7S_8 to semiconducting CrS.

The magnetoresistance of n-type rhomboh. Cr_2S_3 shows a pronounced maximum near the Curie temperature.

Chapter 5 (Optical spectra) gives some results of diffuse reflection spectra, measured against MgO as non-absorbing standard in the wave-length range from 200-2500 nm. The spectra show strong absorption at wave numbers higher than an absorption edge around 8000 cm^{-1} (≈ 1 eV).

Chapter 6 (Band structure) discusses various aspects of the band structures of the chromium sulfides.

A schematic band model is presented enabling one to understand — at least qualitatively — some of the electrical and magnetic properties observed.

The presence of atomic and electronic disorder in crystalline solids will influence their physical properties. This is illustrated for rhomboh. Cr_2S_3 by introducing Frenkel defects on the cation sublattice.

Finally, the magnetoresistance in n-type rhomboh. Cr_2S_3 is discussed. It is shown that a model by Haas⁹³, based on a simple type of exchange interaction between charge carriers in a broad band and localized magnetic moments, qualitatively explains the observed phenomena.

SAMENVATTING

Dit proefschrift beschrijft een onderzoek van de eigenschappen van een reeks van chroomsulfiden in het samenstellingsgebied Cr_{1-x}S met $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$. Het onderzoek ging uit van een uitgebreide röntgenanalytische studie door Jellinek¹⁾ van het systeem Cr-S bij kamertemperatuur.

Hoofdstuk 1 (Inleiding) begint met een kort overzicht van vroeger werk aan dit systeem, waarbij de nadruk wordt gelegd op de door Jellinek verkregen resultaten. De kristalstructuren van Cr_7S_8 , Cr_5S_6 , Cr_3S_4 , trigonaal en romboëdrisch Cr_2S_3 , kunnen worden afgeleid van het NiAs-type door een deel van de metaalposities in elke tweede metaallaag op een geordende wijze onbezet te laten. Op grond van deze gegevens wordt een voorspelling gedaan over de structuur- en magnetische overgangen die kunnen optreden, als de temperatuur van het systeem wordt veranderd. Deze inleiding eindigt met een bespreking van de mogelijke invloed die de verschillende ordeningen, en de overgangen ertussen, hebben op de te onderzoeken fysische eigenschappen.

Hoofdstuk 2 (Fasendiagram) behandelt een onderzoek van het fasendiagram van het systeem Cr-S; de ordening van de vakatures in de verschillende fasen wordt als functie van de temperatuur onderzocht door middel van röntgendiffractie en differentiële thermische analyse (DTA) bij lage en hoge temperatuur. De experimentele resultaten zijn verwerkt tot een voorlopig en schematisch fasendiagram.

De laatste paragraaf laat op grond van het warmte-effekt, dat wordt waargenomen bij de overgang van orde naar gedeeltelijke wanorde bij Cr_5S_6 , zien dat deze thermische gegevens niet zijn te rijmen met een eenvoudig ionogeen beeld.

Hoofdstuk 3 (Magnetische metingen) geeft een korte uiteenzetting van de methode van Faraday die wordt toegepast, en van de basis-apparatuur die vereist is om statische magnetische susceptibiliteiten te meten als functie van de temperatuur tussen vloeibare-helium-temperatuur en 1000°K . In 't bijzonder wordt aandacht geschonken aan de ijking van het magnetische veld; zowel absolute als relatieve methoden worden toegepast.

De magnetische resultaten bij hoge temperatuur laten zien dat

de chroomsulfiden zich, afgezien van de effecten die samenhangen met de fasenovergangen in de structuur, min (romboëdr. Cr_2S_3 , Cr_7S_8 , $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$ met $\delta \approx 0.03$) of meer (trig. Cr_2S_3 , Cr_3S_4 , Cr_5S_6) gedragen volgens de wet van Curie-Weiss; afwijkingen van de "spin-only" waarden voor de magnetische momenten kunnen worden veroorzaakt door een temperatuurafhankelijke "exchange" en een bijdrage van Pauli-paramagnetisme (Cr_7S_8 , $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$), of door wanorde in het systeem van atomen en elektronen (romboëdr. Cr_2S_3). Koppeling van de magnetische momenten door "super-exchange" leidt voor alle Cr-S fasen, behalve Cr_5S_6 , tot een in hoofdzaak antiferromagnetisch gedrag bij lage temperatuur.

Een afzonderlijke paragraaf beschrijft de thermodynamica van magnetische fasenovergangen. De voor Cr_5S_6 verkregen resultaten worden besproken op grond van de Landau-theorie voor tweede-orde overgangen, wat speciale aanpassingen vraagt bij toepassing op een ferrimagnetische verbinding zoals Cr_5S_6 .

Hoofdstuk 4 (Elektrische metingen) omvat metingen van de elektrische eigenschappen (weerstand, thermo-elektrisch vermogen en, in geval van romboëdr. Cr_2S_3 , ook magnetoweerstand en Hall-effekt) aan — bij hoge temperatuur geperste — polykristallijne preparaten van de chroom-zwavel fasen tussen vloeibare-stikstof-temperatuur en 1000 °K.

De elektrische eigenschappen vertonen een geleidelijke verandering van halfgeleidend Cr_2S_3 , via min of meer (n-type) metalliek Cr_3S_4 en (n-type) metalliek Cr_5S_6 en Cr_7S_8 naar halfgeleidend CrS.

De magnetoweerstand van n-type romboëdr. Cr_2S_3 laat een uitgesproken maximum zien bij de Curie-temperatuur.

Hoofdstuk 5 (Optische spektra) geeft enige resultaten van diffuse reflektiespektra, die in het golflengtegebied van 200-2500 nm zijn gemeten tegen MgO als niet-absorberende standaard. De spektra vertonen een sterke absorptie bij golfgetallen hoger dan een absorptiekant bij 8000 cm^{-1} (≈ 1 eV).

Hoofdstuk 6 (Bandenstructuur) bespreekt verschillende aspecten van de bandenstructuren van de chroomsulfiden.

Er wordt een schematisch bandenmodel gegeven dat het mogelijk maakt een aantal van de waargenomen elektrische en magnetische eigenschappen — althans kwalitatief — te begrijpen.

Het bestaan van wanorde in het systeem van atomen en elektronen van een kristallijne vaste stof, zal de fysische eigenschappen beïnvloeden. Dit wordt geïllustreerd aan romboëdr. Cr_2S_3

door Frenkel-defekten in het subrooster van de kationen in te voeren.

Tenslotte wordt de magnetoweerstand in n-type romboëdr. Cr_2S_3 besproken. Aangetoond wordt dat een model van Haas⁹³⁾, dat is gebaseerd op een eenvoudig type van "exchange" wisselwerking tussen ladingsdragers in een brede band en gelokaliseerde magnetische momenten, op kwalitatieve wijze de waargenomen verschijnselen verklaart.